

DIALOG(R)File 352:Derwent WPI

(c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.

011483522

WPI Acc No: 1997-461427/199743

XRAM Acc No: C97-147348

XRPX Acc No: N97-384136

Ferroelectric LCD element - in which angle between orientation direction  
of LC frame made from acrylate exhibiting LC property and orientation  
direction of ferroelectric LC is less than predefined value

Patent Assignee: DAINIPPON INK & CHEM INC (DNIN ); KOBAYASHI S (KOBA-I)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

| Patent No  | Kind | Date     | Applicat No | Kind | Date     | Week     |
|------------|------|----------|-------------|------|----------|----------|
| JP 9211462 | A    | 19970815 | JP 9615323  | A    | 19960131 | 199743 B |

Priority Applications (No Type Date): JP 9615323 A 19960131

Patent Details:

| Patent No  | Kind | Lan Pg | Main IPC      | Filing Notes |
|------------|------|--------|---------------|--------------|
| JP 9211462 | A    | 7      | G02F-001/1337 |              |

Title Terms: FERROELECTRIC; LCD; ELEMENT; ANGLE; ORIENT; DIRECTION; LC;  
FRAME; MADE; ACRYLATE; EXHIBIT; LC; PROPERTIES; ORIENT; DIRECTION;  
FERROELECTRIC; LC; LESS; PREDEFINED; VALUE

Derwent Class: A85; L03; P81; U14; V07

International Patent Class (Main): G02F-001/1337

International Patent Class (Additional): G02F-001/13; G02F-001/133; G02F-001/141

File Segment: CPI; EPI; EngPI

DIALOG(R)File 347:JAPIO

(c) 2004 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

05596662

LIQUID CRYSTAL DISPLAY DEVICE

PUB. NO.: 09-211462 [JP 9211462 A]

PUBLISHED: August 15, 1997 (19970815)

INVENTOR(s): KOBAYASHI SHUNSUKE

IIMURA YASUFUMI

KATAOKA SHINGO

HASEBE HIROSHI

TAKATSU HARUYOSHI

APPLICANT(s): KOBAYASHI SHUNSUKE [000000] (An Individual), JP (Japan)

DAINIPPON INK & CHEM INC [000288] (A Japanese Company or Corporation), JP (Japan)

APPL. NO.: 08-015323 [JP 9615323]

FILED: January 31, 1996 (19960131)

INTL CLASS: [6] G02F-001/1337; G02F-001/13; G02F-001/133; G02F-001/141

JAPIO CLASS: 29.2 (PRECISION INSTRUMENTS -- Optical Equipment)

JAPIO KEYWORD: R005 (PIEZOELECTRIC FERROELECTRIC SUBSTANCES); R011 (LIQUID CRYSTALS); R119 (CHEMISTRY -- Heat Resistant Resins)

#### ABSTRACT

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the device which enables a halftone display and shows excellent viewing angle characteristics by combining the device with a TFT(thin film transistor) device or the like.

SOLUTION: In this device having two orientation control films and a liquid crystal layer between a pair of substrates each of which is provided with one of a pair of electrode layers, the liquid crystal layer contains at least a photo-cured material that is produced from a photo-curable composition containing a liquid-crystalline (meth)acrylate, and a ferroelectric liquid crystal. Also, at the time of applying no voltage to between the pair of electrode layers, the angle between the orientational direction of the liquid crystal skeleton of the liquid-crystalline (meth)acrylate and the orientational direction of the ferroelectric liquid crystal is  $\leq 5$  deg.. Thus, a halftone display can be obtained in the liquid crystal display device using the ferroelectric liquid crystal.

特開平9-211462

(43) 公開日 平成9年(1997)8月15日

| (51) Int. Cl. <sup>6</sup> | 識別記号 | F I             |
|----------------------------|------|-----------------|
| G02F 1/1337                | 510  | G02F 1/1337 510 |
| 1/13                       | 500  | 1/13 500        |
| 1/133                      | 575  | 1/133 575       |
| 1/141                      |      | 1/137 510       |

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 7 頁)

|           |                 |          |   |
|-----------|-----------------|----------|---|
| (21) 出願番号 | 特願平8-15323      | (71) 出願人 | 591188365<br>小林 駿介<br>東京都練馬区西大泉 3-13-40           |
| (22) 出願日  | 平成8年(1996)1月31日 | (71) 出願人 | 000002886<br>大日本インキ化学工業株式会社<br>東京都板橋区坂下 3丁目35番58号 |
|           |                 | (72) 発明者 | 小林 駿介<br>東京都練馬区西大泉 3-13-40                        |
|           |                 | (72) 発明者 | 飯村 靖文<br>東京都府中市是政 5-6-6                           |
|           |                 | (72) 発明者 | 片岡 真吾<br>東京都墨田区江東橋 4-30-2-1108                    |
|           |                 | (74) 代理人 | 弁理士 高橋 勝利   |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 液晶表示素子

(57) 【要約】

【構成】 一対の電極層を有する基板間に配向制御膜と液晶層とを有する液晶素子において、液晶層が少なくとも液晶性（メタ）アクリレートを含む光硬化性組成物の光硬化物及び強誘電性液晶を含む状態で、且つ一対の電極層間に電圧を印加していない状態における液晶性（メタ）アクリレートの液晶骨格の配向方向と強誘電性液晶の配向方向のなす角度が5度以内であることを特徴とする液晶表示素子を提供する。

【効果】 本発明の液晶表示素子は、強誘電性液晶を用いた表示素子において、中間調の表示を可能にしたものである。従って、本発明の液晶表示素子は T F T 素子等と組み合わせることにより視角特性に優れた中間調表示が可能な表示素子として有用である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 一対の電極層を有する基板間に配向制御膜と液晶層とを有する液晶素子において、液晶層が少なくとも液晶性（メタ）アクリレートを含む光硬化性組成物の光硬化物及び強誘電性液晶材料を含有しており、且つ一対の電極層間に電圧を印加していない状態における液晶性（メタ）アクリレートの液晶骨格の配向方向と強誘電性液晶材料の配向方向のなす角度が5度以内であることを特徴とする液晶表示素子。

【請求項2】 液晶性（メタ）アクリレートの液晶骨格の配向方向と強誘電性液晶材料の配向方向が同一方向で

あることを特徴とする請求項1記載の液晶表示素子。

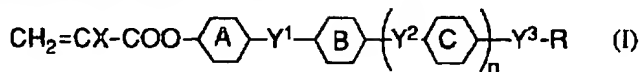
【請求項3】 液晶性（メタ）アクリレートの液晶骨格の配向方向が、配向制御膜の容易軸方向と一致していることを特徴とする請求項1又は2記載の液晶表示素子。

【請求項4】 液晶層における液晶性（メタ）アクリレートを含有する光硬化性組成物の光硬化物の濃度が0.1～10重量%であることを特徴とする請求項1、2又は3記載の液晶表示素子。

【請求項5】 液晶性（メタ）アクリレートが一般式

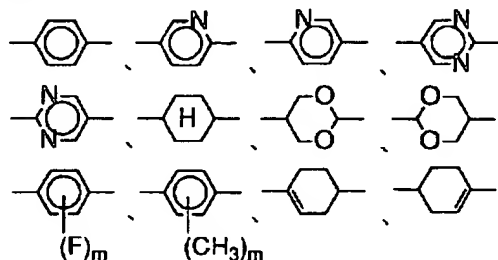
(I)

【化1】



（式中、Xは水素原子又はメチル基を表わし、6員環A、B及びCはそれぞれ独立的に、

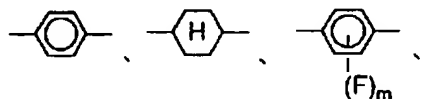
【化2】



を表わし、nは0又は1の整数を表わし、mは1から4の整数を表わし、Y<sup>1</sup>及びY<sup>2</sup>はそれぞれ独立的に、単結合、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>O-, -OCH<sub>2</sub>-, -COO-, -OCO-, -C≡C-, -CH=CH-, -CF=CF-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>=CHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, 又は -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH=CH-を表わし、Y<sup>3</sup>は単結合、-COO-, -OCO-を表わし、Rは炭素原子数1から18の炭化水素基を表わす。)で表わされる化合物であることを特徴とする請求項1、2、3又は4記載の液晶表示素子。

【請求項6】 一般式(I)において、6員環A、B及びCはそれぞれ独立的に、

【化3】



を表わし、mは1又は2の整数を表わし、Y<sup>1</sup>及びY<sup>2</sup>はそれぞれ独立的に、単結合又は-C≡C-を表わし、Y<sup>3</sup>はハロゲン原子、シアノ基、炭素原子数1～20のアルキル基、アルコキシ基を表わすことを特徴とする請求項5記載の液晶表示素子。

【請求項7】 薄膜トランジスタ素子、メタルインシュレータメタル素子又は薄膜ダイオード素子等の能動素子によって駆動されることを特徴とする請求項1、2、

3、4、5又は6記載の液晶表示素子。

【発明の詳細な説明】

【発明の属する技術分野】本発明は、液晶表示素子、特に強誘電性液晶表示素子に関する。

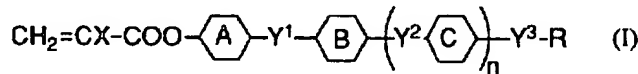
【従来の技術】クラーク及びラガーウォールにより提案された強誘電性液晶を用いた液晶表示素子（特開昭56-107216号公報に記載）は双安定性を有し、且つ電界の変化に対する応答が高速であることから、大画面で高精細な液晶表示素子としての応用が期待されている。しかしながら、双安定性を有していることから、中間調の表示が難しいという問題があった。

【本発明が解決しようとする課題】本発明が解決しようとする課題は、強誘電性液晶を用いた液晶素子において、中間調の表示を可能にする技術を提供することにある。

【課題を解決するための手段】本発明者等は上記課題を解決するため液晶素子中の液晶層の構造について鋭意検討した結果、かかる課題が、液晶層中に液晶性（メタ）アクリレートを含有する光硬化性組成物の光硬化物を含有させることによって解決できることを見だし本発明を提供するに至った。即ち、一対の電極層を有する基板間に配向制御膜と液晶層とを有する液晶素子において、液晶層が少なくとも液晶性（メタ）アクリレートを含有する光硬化性組成物の光硬化物及び強誘電性液晶材料を含有しており、且つ一対の電極層間に電圧を印加していない状態における液晶性（メタ）アクリレートの液晶骨格の配向方向と強誘電性液晶材料の配向方向のなす角度が5度以内であることを特徴とする液晶表示素子を提供する。本発明の液晶表示素子は液晶層中に液晶性（メタ）アクリレートを含有する光硬化性組成物の光硬化物を分散させて含有させ、液晶性骨格を有する高分子鎖による強誘電性液晶材料の配向安定化効果により、電圧を印加していない状態では、液晶性（メタ）アクリレートの液晶骨格の配向と強誘電性液晶材料の配向方向のなす角度が5度以内である同一な配向状態を実現させたものであり、また電圧を印加すると強誘電性液晶の自発分極

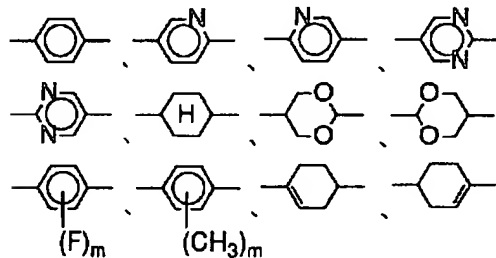
により強誘電性液晶材料の配向方向と液晶性（メタ）アクリレートの液晶骨格の配向方向のなす角度が5度以内ではなく、電圧の変化によって強誘電性液晶材料の配向方向と液晶性（メタ）アクリレートの液晶骨格の配向方向のなす角度が連続的に変化する性質が付与されたものである。従って本発明の液晶表示素子は、例えば2枚の偏光板と用いることで、印加する電圧を変化させることにより透過光量を連続的に制御することができ、面積階調等の特別な手段を用いることなく中間調の表示を可能にしたものである。この液晶性（メタ）アクリレートを含有する光硬化性組成物の光硬化物の液晶骨格の配向としては、強誘電性液晶材料の電界に対する応答を妨げないように、また強誘電性液晶材料の均一な配向状態を得るために、電極層を有する基板面に対して水平配向で且つ、均一な一軸配向であり、その一軸配向の方向が配向制御膜の容易軸方向と一致しているのが好ましい。また、良好な表示特性を得るために、液晶層に含有される液晶性（メタ）アクリレートの液晶骨格の配向方向（ダイレクター）と強誘電性液晶材料の配向方向（ダイレクター）のなす角度が5度以内であることが望ましく、液晶骨格の配向方向と強誘電性液晶材料の配向方向

が同一方向であることが更に好ましい。通常、本発明の液晶表示素子は、2枚の偏光板と組み合わせて使用するが、少なくとも一方の偏光板の偏光軸は、液晶層中の強誘電性液晶材料の配向方向と平行又は直角に設定するのが好ましい。また、本発明の液晶表示素子は、双安定性を有していないため、MIM（メタルインシュレーターメタル）素子、TFT（薄膜トランジスター）素子又は薄膜ダイオード素子のような能動素子を用いて駆動するのが好ましい。また、液晶層中の液晶性（メタ）アクリレートを含有する光硬化性組成物の光硬化物の濃度は、0.1から10重量%に調整するのが好ましく、0.5から7重量%に調整するのが更に好ましく、1から5重量%が特に好ましい。もし、液晶層中の液晶性（メタ）アクリレートを含有する光硬化性組成物の光硬化物の濃度が0.1%より低いと、液晶層に含有される液晶性（メタ）アクリレートの液晶骨格の配向方向と強誘電性液晶材料の配向方向のなす角度が5度以内に安定化させることができず、また10%より多いと、駆動電圧が増大してしまう。光硬化性組成物中に含有される液晶性（メタ）アクリレートとしては、例えば、一般式（I）



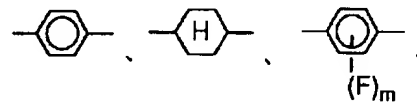
（式中、Xは水素原子又はメチル基を表わし、6員環A、B及びCはそれぞれ独立的に、

【化5】



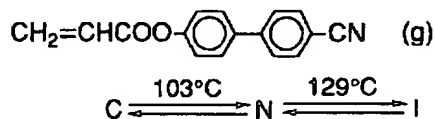
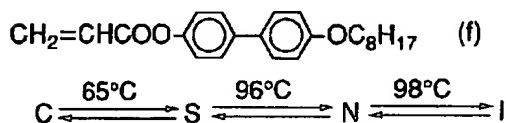
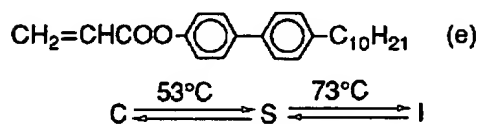
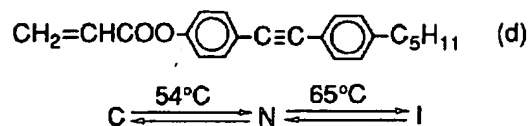
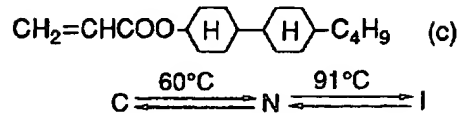
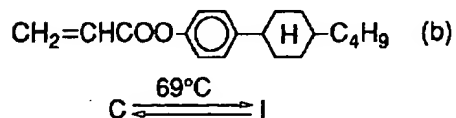
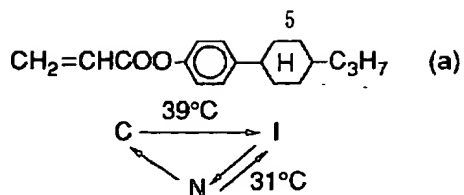
を表わし、nは0又は1の整数を表わし、mは1から4の整数を表わし、Y<sup>1</sup>及びY<sup>2</sup>はそれぞれ独立的に、単結合、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>O-, -OCH<sub>2</sub>-, -COO-, -OCO-, -C≡C-, -CH=CH-, -CF=CF-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>=CHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, 又は -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH=CH-を表わし、Y<sup>3</sup>は水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、炭素原子数1～20のアルキル基、アルコキシ基、アルケニル基又はアルケニルオキシ基を表わす。)で表わされる化合物を挙げることができる。その中でも特に、上記一般式（I）において、6員環A、B及びCはそれぞれ独立的に、

【化6】

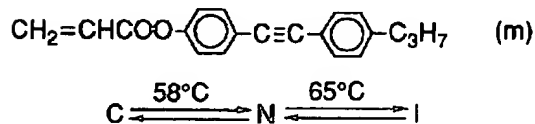
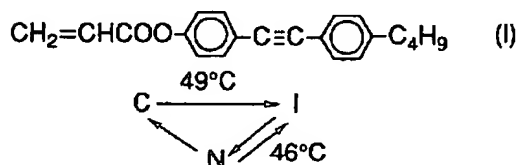
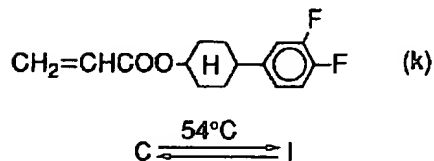
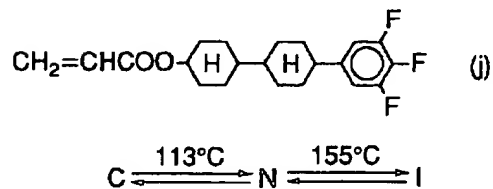
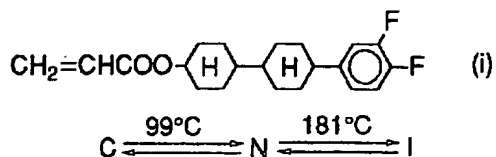
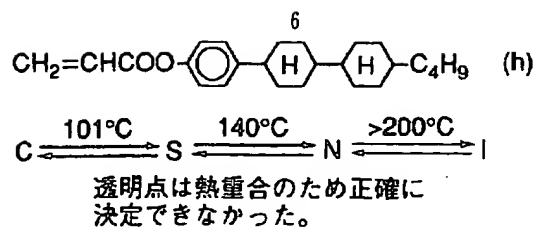


を表わし、mは1又は2の整数を表わし、Y<sup>1</sup>及びY<sup>2</sup>はそれぞれ独立的に、単結合又は-C≡C-を表わし、Y<sup>3</sup>はハロゲン原子、シアノ基、炭素原子数1～20のアルキル基又はアルコキシ基を表わす化合物が好ましい。このような化合物の代表的なものの例と、その相転移温度を示すが、本発明で使用する事ができる単官能アクリレート又は単官能メタアクリレート化合物は、これらの化合物に限定されるものではない。

【化7】

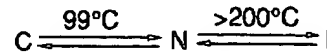
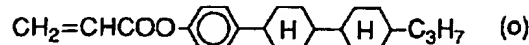
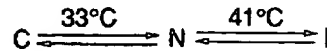
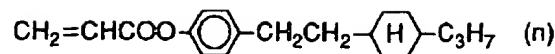


【化8】

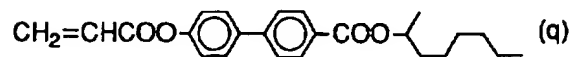
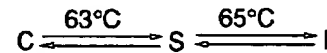
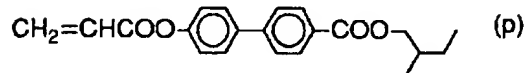


【化9】

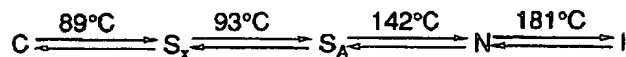
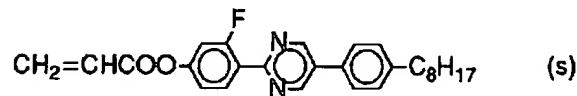
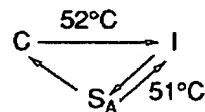
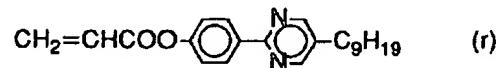
7



透明点は熱重合のため正確に  
決定できなかった。



室温で等方性液体



(上記中、シクロヘキサン環はトランスシクロヘキサン環を表わし、また相転移温度スキームのCは結晶相、Nはネマチック相、Sはスメクチック相、Iは等方性液体相を表わし、数字は相転移温度を表わす。)

また、液晶層中に含有される強誘電性液晶材料は、通常この技術分野で強誘電性液晶と認識されるものであれば、特に制限なく使用することができるが、強誘電性液晶材料はカイラルスメクチックC相より上の温度領域でスメクチックA相及びネマチック相を呈するものを使用するのが好ましい。また、液晶層中の強誘電性液晶材料の濃度は、90～99.9重量%が好ましく、93～99.5重量%がより好ましく、更に95～99重量%がより好ましい。配向制御膜は従来用いられているラビング処理を施したポリイミド配向膜を特に制限なく用いることができる。またポリビニルシンナメート薄膜やポリイミド薄膜等に偏光紫外線を照射した、ラビング処理を施していない配向制御膜も用いることができる。液晶層の厚さは、使用する強誘電性液晶の屈折率の異方性にも依存するが、1から20ミクロンであることが好ましく、

40

1.5から10ミクロンが更に好ましく、1.5から6ミクロンが特に好ましい。本発明の液晶表示素子は、例えば以下に説明する方法で製造することができる。まず、一対の電極層と配向制御膜を有する基板間に、液晶性(メタ)アクリレートを含む光硬化性組成物及び強誘電性液晶材料を含む液晶組成物を注入し、更に注入した液晶組成物がスメクチックA相又はネマチック相を示す状態を保ちながら、注入した液晶組成物に紫外線もしくは電子線を照射することにより、液晶性(メタ)アクリレートを含む光硬化性組成物を高分子化させ光硬化物を得ることにより本発明の液晶表示素子を製造することができる。つまり、液晶性(メタ)アクリレートを含む光硬化性組成物及び強誘電性液晶材料を含む液晶組成物を、スメクチックA相もしくはネマチック相において配向制御膜の容易軸方向に一軸配向させ、この状態で紫外線もしくは電子線を照射し、液晶性(メタ)アクリレートの液晶骨格を配向制御膜の容易軸方向に一致させた状態で固定化する。その結果、液晶性(メタ)アクリレートの液晶骨格を有する光硬化物の

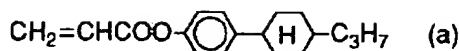
50

高分子安定化効果により液晶性（メタ）アクリレートの液晶骨格の配向方向と強誘電性液晶材料の配向方向とのなす角度を5度以内、好ましくは同一方向になるように制御することができる。従って、使用する強誘電性液晶材料はカイラルスメクチックC相より上の温度領域でスメクチックA相を呈するものを使用するのが好ましく、更に好ましくは、良好な配向状態を得るためスメクチックC相より上の温度領域でスメクチックA相及びネマチック相を呈するものを使用するのが好ましい。また、液晶性（メタ）アクリレートを含有する光硬化性組成物は、強誘電性液晶材料の液晶性を損なわないように、光硬化性組成物として液晶性を有するものを使用することが好ましく、ネマチック液晶相を有するものが更に好ましく、スメクチックA液晶相を有するものが特に好ましい。また、液晶性（メタ）アクリレートを含有する光硬化性組成物及び強誘電性液晶材料を含有する液晶組成物には、その保存安定性を向上させる目的で、安定剤を添加してもよい。ここで使用することができる安定剤としては、例えば公知のヒドロキノン、ヒドロキノンモノアルキルエーテル類、第三ブチルカテコール類等から選択して使用することができる。またその添加量は、液晶組成物中に含有される光硬化性組成物に対して0.05重量%以下であることが好ましい。また、光硬化性組成物を高分子化させる行程における紫外線又は電子線の照射量は、使用する液晶組成物及び光重合開始剤の濃度にも依存するが、50から10000mJ/cm<sup>2</sup>の範囲が好ましい。紫外線又は電子線の照射量が、50mJ/cm<sup>2</sup>以下であると、光硬化性組成物が十分に硬化せず、製造後の経時変化が大きくなってしまい、10000mJ/cm<sup>2</sup>以上であると液晶組成物自体が劣化してしまう傾向がある。

【実施例】以下、本発明の実施例を示し、本発明を更に詳細に説明する。しかしながら、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

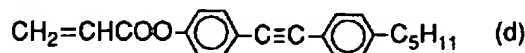
（実施例1）ITO（インジウムチンオキサイド）透明電極を形成した厚さ1.1mmのガラス基板の片面に、N-メチルピロリジノン（NMP）に2%の濃度でポリビニルシンナメートを溶解させた溶液を、スピンコーターを用いて塗布した。その後、ポリビニルシンナメートを塗布した基板を180℃で一時間加熱して乾燥させた。乾燥させた基板を室温まで冷却した後、中心波長313nmで強度約30mW/cm<sup>2</sup>の偏光紫外線を2分間照射した。このようにして得た2枚のポリビニルシンナメート薄膜を形成したITO透明電極付き基板を、ポリビニルシンナメート薄膜が形成された面が内側になるようにして1.7ミクロンの間隔をもって対向させて液晶セル（A）を作製した。この時、液晶セル（A）の2枚の基板は、偏光紫外線照射時における偏光紫外線の振動方向が重なる向きになるようにして設定した。次に、液晶性アクリレート化合物（a）

【化10】



を49.5重量部、液晶性アクリレート化合物（d）

【化11】



を49.5重量部及び光重合開始剤「イルガキュア651」（チバガイギー製）1重量部からなる光硬化性組成物（I）を調製した。この光硬化性組成物（I）は、室温から46℃の範囲でネマチック液晶性を示した。この光硬化性組成物（I）3重量部と強誘電性液晶「CS-1014」（チッソ製）97重量部からなる液晶組成物（L-1）を調製した。次に液晶セル（A）を85℃に保ちながら、液晶組成物（L-1）を等方性液体相のまま注入し、その後徐々に温度を60℃まで下げることにより、液晶組成物（L-1）を等方性液体相からネマチック相に、更にスメクチックA相まで相転移させた。液晶セル（A）に注入した液晶組成物（L-1）を60℃に保ち、スメクチックA相を示している状態で、中心波長365nmで強度40mW/cm<sup>2</sup>の紫外線を照射して液晶組成物中に含有される光硬化性組成物（I）を光硬化させた。室温まで冷却後、得られた液晶素子を偏光顕微鏡で観察したところ、強誘電性液晶は均一な軸配向をしており、その方向はポリビニルシンナメートへの偏光紫外線照射時における偏光紫外線の振動方向と直角をなしていた。また、偏光顕微鏡下で、得られた液晶素子を透明点付近まで昇温することにより、液晶性アクリレート硬化物の液晶骨格の配向を観察したところ、液晶性アクリレート硬化物の液晶骨格の配向は、強誘電性液晶の配向方向と同一方向であることが確かめられた。第1図に、2枚の直交する偏光板の間に得られた液晶素子を挟み、電圧を印加していない状態での強誘電性液晶の配向方向を偏光板の偏光軸と一致させて配置した時の、本発明の液晶表示素子の電気光学特性を示した。また第2図に2枚の直交する偏光板の間に得られた液晶素子を挟み、-5Vの電圧を印加した状態での強誘電性液晶の配向方向を偏光板の偏光軸と一致させて配置した時の、本発明の液晶表示素子の電気光学特性を示した。以上の図から、本発明の液晶表示素子は印加する電圧を変えることで、透過率を制御できる、つまり、中間調の表示が可能であることがわかる。

（比較例1）実施例1で作製したのと同じ液晶セル（A）を85℃に保ちながら、強誘電性液晶「CS-1014」（チッソ製）を等方性液体相のまま注入し、その後徐々に温度を室温まで下げることにより、強誘電性液晶「CS-1014」を等方性液体相からネマチック相、スメクチックA相を経由させてカイラルスメクチックC相まで相転移させた。偏光顕微鏡下で得られた液晶素子に電圧を印加したところ、双安定性に基づく光



学スイッチング挙動が観察され、中間調表示は得られなかった。

【発明の効果】本発明の液晶表示素子は、強誘電性液晶を用いた表示素子において、中間調の表示を可能にしたものである。従って、本発明の液晶表示素子は T F T 素子等と組み合わせることにより視角特性に優れた中間調

表示が可能な表示素子として有用である。

【図面の簡単な説明】

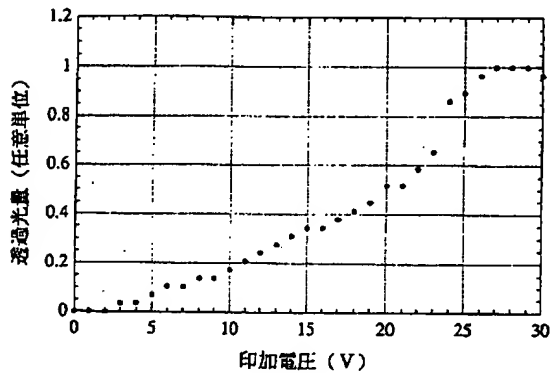
【図 1】実施例 1 における本発明の液晶表示素子の電気光学特性を示した図である。

【図 2】実施例 1 における本発明の液晶表示素子の電気光学特性を示した図である。

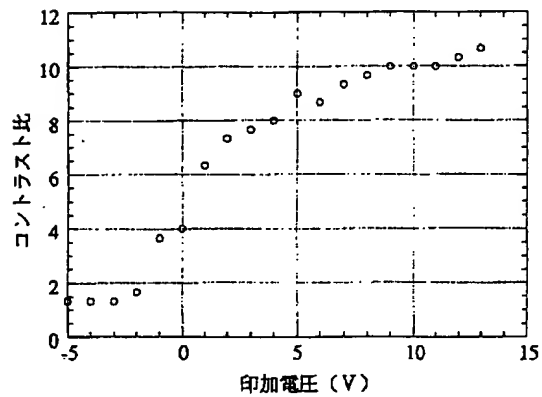
【図 1】

【図 2】

第 1 図



第 2 図



フロントページの続き

(72)発明者 長谷部 浩史  
埼玉県浦和市西堀 7-18-12

(72)発明者 高津 晴義  
東京都東大和市仲原 3-6-27